

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2003-220667**

(43)Date of publication of application : **05.08.2003**

(51)Int.Cl. B32B 27/00
 B29C 65/02
 C08J 5/12
 C08L 23/26
 C08L 59/00
 // B29K 59:00

(21)Application number : **2002-022646**

(71)Applicant : **MITSUBISHI ENGINEERING
PLASTICS CORP**

(22)Date of filing : **31.01.2002**

(72)Inventor : **KAKIGI OSAMU
SANADA DAISUKE
KONDO TAKAO**

(54) COMPOSITE MOLDED PRODUCT AND METHOD OF MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a composite molded product structured of a polyacetal resin molded product and a thermoplastic resin molded product bonded together with a highly adhesive force.

SOLUTION: This composite molded product is structured of a polyacetal resin molded product formed of a polyacetal resin, and a thermoplastic resin molded product formed of a thermoplastic resin bonded together. The polyacetal resin molded product contains 0.1 to 20 pts.wt. of a polyetherester amide resin or a polyamide resin with a melting point or a softening point of 165° or lower for 100 pts.wt. of the polyacetal resin. In addition, the adhesive faces of the thermoacetal resin molded product and the thermoplastic resin molded product are surface-treated.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-220667

(P2003-220667A)

(43) 公開日 平成15年8月5日(2003.8.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	サーチコード(参考)	
B 3 2 B 27/00	I 0 3	B 3 2 B 27/00	I 0 3	4 F 0 7 1
B 2 9 C 65/02	Z A B	B 2 9 C 65/02	Z A B	4 F 1 0 0
C 0 8 J 5/12	C E S	C 0 8 J 5/12	C E S	4 F 2 1 1
	C E Z		C E Z	4 J 0 0 2
C 0 8 L 23/26		C 0 8 L 23/26		

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-22646(P2002-22646)

(22) 出願日 平成14年1月31日(2002.1.31)

(71) 出願人 594137579

三菱エンジニアリングプラスチックス株式
会社

東京都中央区京橋一丁目1番1号

(72) 発明者 柿木 修

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三
菱エンジニアリングプラスチックス株式会
社技術センター内

(74) 代理人 110000109

特許業務法人特許事務所サイクス (外4
名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合成形体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ポリアセタール系樹脂成形体と他の熱可塑性樹脂からなる成形体とが高い接着力で接合した複合成形体を提供する。

【解決手段】 ポリアセタール系樹脂からなるポリアセタール系樹脂成形体と他の熱可塑性樹脂からなる熱可塑性樹脂成形体とが接合した複合成形体であって、前記ポリアセタール系樹脂成形体は、ポリアセタール系樹脂(1)の重畳部に対して、ポリエーテルエステルアミド樹脂又は融点もしくは軟化点が165℃以下のポリアミド樹脂を(2)、1～20重畳部含有し、且つ前記ポリアセタール系樹脂成形体における前記熱可塑性樹脂成形体との接合面が表面処理されていることを特徴とする複合成形体である。

(2)

特開2003-220667

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアセタール系樹脂からなるポリアセタール系樹脂成形体と他の熱可塑性樹脂からなる熱可塑性樹脂成形体とが接合した複合成形体であって、前記ポリアセタール系樹脂成形体は、ポリアセタール系樹脂100重量部に対して、ポリエーテルエステルアミド樹脂又は融点もしくは軟化点が165℃以下のポリアミド樹脂を0.1～20重量部含有し、且つ前記ポリアセタール系樹脂成形体における前記熱可塑性樹脂成形体との接合面が表面処理されていることを特徴とする複合成形体。

【請求項2】 前記ポリアセタール系樹脂成形体の接合面が、酸処理、アルカリ処理、低温プラズマ処理、コロナ放電処理、紫外線照射処理及び電子線照射処理よりなる群から選ばれるいずれかの表面処理を施されていることを特徴とする請求項1に記載の複合成形体。

【請求項3】 前記ポリエーテルエステルアミド樹脂又は前記融点もしくは軟化点が165℃以下のポリアミド樹脂のアミン価もしくは酸価が、2mg KOH/g以上であることを特徴とする請求項1又は2に記載の複合成形体。

【請求項4】 前記融点もしくは軟化点が165℃以下のポリアミド樹脂が、PA6/12共重合体、PA66/12共重合体、PA6/66/610共重合体、PA6/66/12共重合体、PA6/66/610/12共重合体及びダイマー酸ポリアミドからなる群から選ばれる、少なくとも1種のポリアミド樹脂であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の複合成形体。

【請求項5】 前記ポリエーテルエステルアミド樹脂が、ポリアミド構成単位が重合脂肪酸とジアミンとの重合により得られるダイマー酸ポリアミドであり、且つポリアルキレングリコール構成単位がポリエチレングリコールであるポリエーテルエステルアミド樹脂であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の複合成形体。

【請求項6】 前記熱可塑性樹脂成形体が、反応性官能基を有する熱可塑性樹脂を少なくとも含むことを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の複合成形体。

【請求項7】 前記熱可塑性樹脂成形体が、前記ポリアセタール系樹脂成形体との接合面に、反応性官能基を有する熱可塑性樹脂部分を少なくとも有することを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の複合成形体。

【請求項8】 前記熱可塑性樹脂成形体が、反応性官能基を有する変性ポリオレフィン系樹脂を少なくとも含むことを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の複合成形体。

【請求項9】 前記熱可塑性樹脂成形体が、未変性ポリオレフィン系樹脂からなる第一の層と反応性官能基を有する変性ポリオレフィン系樹脂からなる第二の層とを有

2

した構造を含み、前記熱可塑性樹脂成形体における前記ポリアセタール系樹脂成形体との接合面が、前記第二の層の表面であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の複合成形体。

【請求項10】 前記熱可塑性樹脂成形体が、反応性官能基を有する変性ポリオレフィン系樹脂及び未変性ポリオレフィン系樹脂を含むことを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の複合成形体。

【請求項11】 前記反応性官能基が、酸無水物基、エポキシ基及びカルボキシ基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の反応性官能基であることを特徴とする請求項6～10のいずれか1項に記載の複合成形体。

【請求項12】 JIS K7210法に基づいて、シリンダー温度190℃、且つ負荷荷重2160gという条件にて測定された前記変性ポリオレフィン系樹脂のメルトフローレート(MFR)が、2g/10min以下であり、さらにJIS 7112法に基づいて測定された常温における前記変性ポリオレフィン系樹脂の密度が0.90g/cm³以上であることを特徴とする請求項6～11のいずれか1項に記載の複合成形体。

【請求項13】 前記ポリアセタール系樹脂成形体及び/又は前記熱可塑性樹脂成形体が少なくとも一部分に中空部を有することを特徴とする請求項1～12のいずれか1項に記載の複合成形体。

【請求項14】 前記ポリアセタール系樹脂成形体及び/又は前記熱可塑性樹脂成形体が中空容器であることを特徴とする請求項1～12のいずれか1項に記載の複合成形体。

【請求項15】 ポリアセタール系樹脂からなるポリアセタール系樹脂成形体と、熱可塑性樹脂からなるポリオレフィン系樹脂成形体とを接合した複合成形体の製造方法であって、ポリアセタール系樹脂、及び該ポリアセタール系樹脂100重量部に対して、ポリエーテルエステルアミド樹脂又は融点もしくは軟化点が165℃以下のポリアミド樹脂を0.1～20重量部を含有する前記ポリアセタール系樹脂成形体の表面の少なくとも一部に表面処理を施す表面処理工程と、前記ポリアセタール系樹脂成形体の表面処理された少なくとも一部の表面が80℃以上前記ポリアセタール系樹脂の融点未満の温度になるまで加熱する加熱工程と、前記加熱工程によって加熱された前記ポリアセタール系樹脂成形体の表面処理された少なくとも一部の表面と前記ポリアセタール系樹脂の融点以上の温度に加熱された前記熱可塑性樹脂成形体の少なくとも一部の表面とを圧着する圧着工程とを含むことを特徴とする複合成形体の製造方法。

【請求項16】 前記表面処理工程が、酸処理、アルカリ処理、低温プラズマ処理、コロナ放電処理、紫外線照射処理及び電子線照射処理よりなる群から選ばれるいずれかの表面処理を施す工程であることを特徴とする請求項15に記載の複合成形体の製造方法。

(3)

特開2003-220667

3

【請求項17】 前記熱可塑性樹脂成形体が、反応性官能基を有する変性ポリオレフィン系樹脂を含有することを特徴とする請求項15又は16に記載の複合成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリアセタール系樹脂成形体と熱可塑性樹脂成形体とが接合した、機械的で、機械的特性及び耐熱性等の性能に優れる有用な複合成形体及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリアセタール系樹脂は、優れた機械的強度、弾塑性、耐熱性、耐薬品性、成形性、電気的特性を有している為、エンジニアリングプラスチックとして幅広い分野で利用されている。しかし、ポリアセタール系樹脂は、耐酸性、接着性、塗装性、印刷適性、染色性或いは耐熱性などの点で必ずしも十分に満足できるものではない。そのため、ポリアセタール系樹脂と他の熱可塑性樹脂とを複合化した成形品、即ち、ポリアセタール系樹脂の欠点が他の熱可塑性樹脂によって補われるとともに、ポリアセタール系樹脂の優れた特性をそのまま維持する、双方の樹脂の利点を有効に発現した成形品が期待されている。しかしながら、ポリアセタール系樹脂は、他の材料との接着性が極めて小さい為、他の熱可塑性樹脂と接着した場合に、剥離してしまうなどの問題があり、双方の樹脂の優れた特性を併せもつ複合品を安定的に作製することは困難である。特に、複合化しようとする熱可塑性樹脂成形品の接合面がポリオレフィン系樹脂である場合には、接着性が低くなる。

【0003】 ポリアセタール系樹脂の接着性を改善するためには、ポリアセタールに官能基を導入して変性するのが有効である。ポリアセタールへの官能基導入方法としては、例えば、特公昭43-23467号公報には、アミノアルデヒドを共重合モノマーとして用い、アミノ基を導入する方法が提案されている。特公昭47-19425号公報には、ニトロ基を有する環状エーテル又は環状アセタールを共重合モノマーとして用い、還元によりニトロ基をアミノ基に変換する方法が開示されている。又、特開平3-21618号公報及び特開平3-21619号公報には、共重合モノマーを用いてヒドロキシル基などを有するポリアセタール共重合体を製造することが提案され、特開平5-25238号公報には、カルボキシル基、アミド基などを有する環状エーテル又は環状ホルマールをトリオキサンと共重合することが提案されている。さらに、特開平8-127631号公報には、ポリアセタール系樹脂と重合性化合物とを溶融混練することにより変性基を導入する方法が開示されている。しかしながら、これらの変性基が導入されたポリアセタール系樹脂（変性ポリアセタール）であっても、他の熱可塑性樹脂に対する接着性が低く、積層等により複

4

合化することは困難である。

【0004】 さらに、特開平03-223322号公報には、ビニル重合体基の片末端に1〜4個のヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、エステル基、アルコキシ基のいずれかの官能基を有する特定の化合物を分子重調整剤とし、ホルムアルデヒド又はトリオキサンを、必要に応じて環状エーテルと共に共重合させることにより、塗装、印刷が良好な表面加飾性を賦与する方法が記載されている。しかしながら、この方法では、特殊な構造の高分子化合物を分子重調整剤として使用する為、相対的に反応速度が下がり、生産性が低下するという問題がある。さらに、接着性改善効果も十分ではない。一方、特開平10-29276号公報には、ポリアセタール系樹脂中に、エポキシ基、カルボキシル基、酸無水物基、ヒドロキシル基、アミド基、アミノ基及びイソシアネート基よりなる群から選択された少なくとも1種の変性基を有する重合性化合物の残基が、ポリアセタール成分に対して導入された特殊な変性ポリアセタールを含有させることにより、ポリオレフィン系樹脂との密着性を改善したポリアセタール系樹脂とポリオレフィン系樹脂との積層体及びその製造方法が開示されている。しかしながら、前記方法で使用される変性ポリアセタールは、官能基を側鎖又は末端に有する重合性ポリアセタールと、エポキシ基、カルボキシル基、酸無水物基、ヒドロキシル基、アミド基、アミノ基及びイソシアネート基等の変性基を有する重合性化合物とを、ラジカル発生剤（重合開始剤）の存在下で加熱（溶融混練）することにより製造するため、製造工程が煩雑であるばかりか、ラジカル発生剤を使用するので、反応の制御が難しく、均一な製品を提供するのが困難である。さらに、これらの方法は、ポリアセタール系樹脂を重合時に変性するものであり、変性のし易さという点では有利なものの、ポリアセタール系樹脂の高い結晶性や結晶化速度の速さに基づく優れた性能、即ち、機械的性質、耐熱性、耐薬品性或いは成形性等を犠牲にしてしまうという問題がある。

【0005】 又、別の改良手段として、ポリアセタール系樹脂にある特定の化合物を接合又は溶融混練することにより、接着性を向上させる方法も検討されている。例えば、特表平03-503655号公報には、ポリオレフィンやポリアセタール等のポリマーの表面に、酸性融液による溶融、コロナ処理、プラズマ処理、火炎処理等の表面処理を行った後に、該表面と（多）官能アジリジン又はカルボジイミド化合物を液体接触させることにより、ポリマー表面の表面エネルギー及び親水性を高めることが記載されている。この方法は基体の性質はそのままに、表面性能のみを著しく向上させるという点で、優れた方法である。しかし、一方で、液体の（多）官能アジリジン又はカルボジイミド化合物を使用する為、廃液処理といった環境的な問題がある。又、特開平11-91040号公報には、ポリアセタール系樹脂に

(4)

特開2003-

5

5

1級又は2級アミノ基を有するアルキレングリコール系重合体を含有させることにより、接着性を改良したポリアセタール系樹脂とポリオレフィン系樹脂との積層体及びその製造方法が開示されている。さらに、特開平10-231456号公報には、ビペリジン骨格を有するヒンダードアミン系化合物をブレンドしたポリアセタール系樹脂等の難接着性材料を、表面処理を施すことなく、 α -シアノアクリレート系接着剤により強固に接着する方法が例示されている。しかしながら、これら接着性を改善する為のアミノ化合物は、ポリアセタール系樹脂との相溶性が良くない為、接着力も十分でない。又、これらの方法の多くは、接着剤としてシアノアクリレート系、エポキシ系又はウレタン系等の熱硬化性樹脂を主体とする接着剤を用いており、接着剤の添加により比較的高い接着力が得られるものの、使用環境下における温度変化が大きい場合や歪み量の大きい複合成形品を製造する場合には、接着力が不十分で、剥離してしまう等の問題がある。

【0006】樹脂組成物そのものの接着性を改善するための検討と同様、高い接着力で双方の成形品を接合可能な接合方法についての検討も重要である。特開2000-1451号公報には、ポリアセタールを含む樹脂組成物と、酸無水物基やカルボキシル基等の酸性基を有する熱可塑性樹脂とを加熱下に接触させることにより、ポリアセタール系樹脂組成物と酸性基を有する熱可塑性樹脂からなるポリアセタール複合体の製造方法が記載されている。しかしながら、このポリアセタール複合体の製造方法においては、高い密着力を付与するために、接着時にポリアセタール系樹脂を含む樹脂組成物を230℃以上に加熱しなければならず、ポリアセタール系樹脂の分解によって多量のホルムアルデヒドガスが発生する。又、接着に要する時間も長く、生産性に問題がある。又、特開2000-108205号公報には、ポリアセタール系樹脂からなる1次成形品に熱可塑性樹脂からなる2次成形品を2次成形する前に、2次成形品と接触する1次成形品の表面を1.5倍以上に粗面加工するという複合成形品の製造方法が記載されている。しかしながら、本プラスチック複合成形品は極性官能基を多く含み、非常に接着性に富む熱可塑エラストマーとの複合成形品であり、官能基を含まないポリオレフィン樹脂との

形体とが高い密着力で接着した複合成形品を容易に製造可能な製造方法を提供する。本発明の他の課題は、ポリアセタール特性（例えば、機械的強度、耐薬品性）を損なうことなく、他の熱可塑性樹脂と複合成形体及び該複合成形体を容易に製造可能に提供することにある。本発明の更に他の課題は、加工性の高い汎用的な複合成形体及び該複合成形体を製造可能な製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者を解決するため鋭意検討を行った結果、ポリアセタール系樹脂に、ポリエーテルエステルアミド樹脂もしくは軟化点が165℃以下のポリアミド樹脂を用いるとともに、ポリアセタールの接着面に表面処理を施すことによって、ポリアセタール系樹脂成形品と他の熱可塑性樹脂成形品とが接着し得るとの知見を、この知見に基づいて重ねて、本発明を完成するに至った。ポリアセタール系樹脂にポリエーテルエステルアミド樹脂又はポリアミド樹脂を添加することによって比べて接着性が向上する理由の詳細にはかたはなないが、ポリアミド樹脂及びポリアミド樹脂中のポリアミド単位は、接着性を発現するので、これらの樹脂をポリアセタール系樹脂に添加することにより、熱可塑性樹脂の接着性が改良されたものと考えられる。さらに、前記ポリアミド樹脂又はポリエーテルエステルアミド樹脂の表面局在化と相まって、接着に寄与すること等が接着性向上の原因と考え、本発明の製造方法により複合成形体を製造する。ポリアセタール系樹脂成形体を加熱する。表面に偏析したポリアミド系樹脂又はポリエーテルアミド樹脂が軟化もしくは溶融状態となり、ポリアミド系樹脂成形体の接着性がより高まる。

【0009】即ち、前記課題を解決する複合成形体は、ポリアセタール系樹脂成形体と他の熱可塑性樹脂成形体とが接着した複合成形体で、

(5)

特開2003-

7

8

の表面処理を施されていることを特徴とする上記複合成形体；前記ポリエーテルエステルアミド樹脂又は前記融点もしくは軟化点が165℃以下のポリアミド樹脂のアミン価もしくは酸価が、2mg KOH/g以上であることを特徴とする上記複合成形体；前記融点もしくは軟化点が165℃以下のポリアミド樹脂が、PA6/12共重合体、PA66/12共重合体、PA6/66/610共重合体、PA6/66/12共重合体、PA6/66/610/12共重合体及びダイマー酸ポリアミドからなる群から選ばれる、少なくとも1種のポリアミド樹脂であることを特徴とする上記複合成形体；前記ポリエーテルエステルアミド樹脂が、ポリアミド構成単位が重合脂肪酸とジアミンとの重縮合により得られるダイマー酸ポリアミドであり、且つポリアルキレングリコール構成単位がポリエチレングリコールであるポリエーテルエステルアミド樹脂であることを特徴とする上記複合成形体；が提供される。

【0011】本発明の複合成形体には、従来、ポリアセタール系樹脂との接着性が特に困難とされていたポリオレフィン系樹脂からなる熱可塑性樹脂成形体を用いることができる。即ち、本発明の一態様として、前記熱可塑性樹脂成形体が、反応性官能基を有する変性ポリオレフィン系樹脂を少なくとも含むことを特徴とする上記複合成形体；前記熱可塑性樹脂成形体が、未変性ポリオレフィン系樹脂からなる第一の層と反応性官能基を有する変性ポリオレフィン系樹脂からなる第二の層とを積層した構造を含み、前記熱可塑性樹脂成形体における前記ポリアセタール系樹脂成形体との接着面が、前記第二の層の表面であることを特徴とする上記複合成形体；前記熱可塑性樹脂成形体が、反応性官能基を有する変性ポリオレフィン系樹脂及び未変性ポリオレフィン系樹脂を含むことを特徴とする上記複合成形体；JISK7210法に基づいて、シリンダー温度190℃、且つ負荷荷重2160gという条件にて測定された前記変性ポリオレフィン系樹脂のメルトフローレート（MFR）が、2g/10min以下であり、さらにJIS7112法に基づいて測定された常温における前記変性ポリオレフィン系樹脂の密度が、0.90g/cm³以上であることを特徴とする上記複合成形体；が提供される。これらの態様において、前記変性ポリオレフィン系樹脂が有する反応性

合成形体の製造方法は、ポリアセタール系樹脂成形体と、他の熱なる熱可塑性樹脂成形体とを接着した複合成形体であって、ポリアセタール系樹脂と、ポリアセタール系樹脂100重量部に対して、ポリアミド樹脂又は融点もしくは軟化点がポリアミド樹脂を0.1～20重量部と、ポリアセタール系樹脂成形体の表面の少なくとも一部に表面処理を施す表面処理工程と、前記ポリアセタール系樹脂成形体の表面処理された少なくとも一部に0℃以上前記ポリアセタール系樹脂の融点なるまで加熱する加熱工程と、前記加熱された前記ポリアセタール系樹脂成形体の少なくとも一部を前記ポリアセタールの融点以上の温度に加熱された前記熱可塑性樹脂成形体の少なくとも一部とを圧着する圧着工程とを特徴とする。

【0014】本発明の好ましい態様として、前記表面処理工程が、酸処理、アルカリ処理、低温コロナ放電処理、紫外線照射処理及び電離処理から選ばれるいずれかの表面処理であることを特徴とする上記複合成形体；前記ポリエーテルエステルアミド樹脂又は前記融点もしくは軟化点が165℃以下のポリアミド樹脂が、PA6/12共重合体、PA66/12共重合体、PA6/66/610共重合体、PA6/66/12共重合体、PA6/66/610/12共重合体及びダイマー酸ポリアミドからなる群から選ばれる、少なくとも1種のポリアミド樹脂であることを特徴とする上記複合成形体；前記ポリエーテルエステルアミド樹脂が、ポリアミド構成単位が重合脂肪酸とジアミンとの重縮合により得られるダイマー酸ポリアミドであり、且つポリアルキレングリコール構成単位がポリエチレングリコールであるポリエーテルエステルアミド樹脂であることを特徴とする上記複合成形体の製造方法；が提供される。

【0015】本発明の製造方法によれば、ポリアセタール系樹脂との接着性が特に困難とさ

(5)

特開2003-

9

19

特徴とする上記複合成形体の製造方法；前記熱可塑性樹脂成形体が、反応性官能基を有する変性ポリオレフィン系樹脂及び未変性ポリオレフィン系樹脂を含むことを特徴とする上記複合成形体の製造方法；JIS K7210法に基づいて、シリンダー温度190℃、且つ負荷荷重2160gという条件にて測定された前記変性ポリオレフィン系樹脂のメルトフローレート（MFR）が、2g/10min以下であり、さらにJIS 7112法に基づいて測定された常温における前記変性ポリオレフィン系樹脂の密度が0.90g/cm³以上であることを特徴とする上記複合成形体の製造方法；が提供される。

【0016】本発明の製造方法によれば、2つの成形体を接着する際に、射出成形圧のような高圧がかからないので、前記ポリアセタール系樹脂成形体及び／又は前記熱可塑性樹脂成形体が中空部を有する成形体である場合、前記ポリアセタール系樹脂成形体及び／又は前記熱可塑性樹脂成形体が中空容器である場合などに特に有効である。

【0017】なお、本明細書において、「成形体」の用語は最も広義に解釈されるべきであり、その形状、製造方法については限定されず、3次元形状を有する射出成形体、押出成形等によって製造されたフィルム状、シート状の成形体、及びそれらを一部に含んだ成形体等、あらゆる形態の成形体が含まれる。又、本明細書において、「ポリアセタール系樹脂成形体」及び「熱可塑性樹脂成形体」は、少なくとも一部にポリアセタール系樹脂成形体及び熱可塑性樹脂成形体を各々含んでいれよく、他の材料からなる部分を有していてもよい。又、本明細書において、「複合成形体」についても、ポリアセタール系樹脂成形体と熱可塑性樹脂成形体とが接着した構造を含む限り、「成形体」と同様、最も広義に解釈されるべきである。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明の複合成形体は、ポリアセタール系樹脂からなるポリアセタール系樹脂成形体と熱可塑性樹脂からなる熱可塑性樹脂成形体とが接着した複合成形体である。本発明に用いられるポリアセタール系樹脂は、オキシメチレンユニット（-CH₂O-）を主たる構成単位として含むポリアセタール系樹脂である。

タールコポリマーは、一般にランダムコポリマー、ブロックコポリマー、グラフトコポリマーであってもよい。前記ポリアセタール系樹脂のデヒドの環状オリゴマーであるトリオキキサンとエチレンオキサイド、プロピレン、3-ジオキサラン、1,4-ブタンマールなどの炭素数2～6程度のオキシジットを有する環状エーテルとを共重合して造る。

【0019】前記ポリアセタール系樹脂オキサンとエチレンオキサイドもしくはソランを共重合したコポリマーが好ましく、前記ポリアセタール系樹脂のオキシメチレン重構成比が、ポリアセタール系樹脂全体に99.5重量%であるのが好ましく、9.5重量%であるのがより好ましい。系樹脂のオキシメチレンユニットの重量9.5重量%を超えると、熱安定性が著しくポリアセタール系樹脂成形体を作製する際のデポジットの増大やシルバー発生等の不都合から好ましくない。さらに、結晶化度で、異樹脂との親和性が低下し、ポリアセタールエーテルエステルアミド樹脂を添加した場合の物性の悪化や2次凝集による剥離等が起るから好ましくない。一方、前記ポリアセタール系樹脂のオキシメチレンユニットの重構成比が未達であると、ポリアセタール系樹脂本質が低下してしまうことに加え、ポリアセタールの化学的安定性が増し、表面処理を要し、改良効果が低下するので、好ましくない。

【0020】前記ポリアセタール系樹脂の度及び架橋度は特に制限はないが、メル（流動性）が高いほうが、熱可塑性樹脂の性が向上するので好ましい。この理由とセタール系樹脂のメルトインデックス（粘度）ほど、複合成形体を作製する際の圧着工熱可塑性樹脂成形体との密着性が上がる。アセタール系樹脂の分子量が小さいので、が多いことに起因して、より接着力が上がると考えられる。この観点から、前記ポリ

(7)

特開2003-

11

12

作製されている。一般的に、ポリアセタール系樹脂は、他の樹脂との親和性に乏しく、他の樹脂を大量に溶融混練することは非常に困難である。例えば、ポリオレフィン樹脂との接着性を向上させる目的で、ポリアセタール系樹脂にポリオレフィン樹脂を添加しても、接着性は全く向上しないばかりか、逆に剥離現象やウェルド強度の低下といった不具合が発生する。従って、ポリアセタール系樹脂にポリアミド樹脂を添加する場合には、ポリアミド樹脂の選択が重要となる。本発明においては、ポリアミド樹脂として、融点もしくは軟化点が165℃以下、好ましくは140℃以下、更に好ましくは130℃以下のポリアミド樹脂を用いる。融点もしくは軟化点が165℃を超えるポリアミド樹脂を用いると、上記した様に、他の熱可塑性樹脂との接着性が向上しないばかりか、ポリアセタール系樹脂に溶融混練した場合には、外観不良現象や熱安定性の低下といった不具合が生じる。

【0022】ポリアミド樹脂とは、(1)ラクタム開環重合体、(2)アミノカルボン酸重合体、又は(3)ジカルボン酸とジアミンとの重合体のことをいう。(1)のアミド樹脂の製造に用いられるラクタムとしては、カプロラクタム、エナントラクタム、ラウロラクタム、ウンデカノラクタム等が挙げられる。(2)のアミド樹脂に用いられるアミノカルボン酸としては、 ω -アミノカブロン酸、 ω -アミノエナント酸、 ω -アミノカプリル酸、 ω -アミノベンゴン酸、 ω -アミノカプリン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸等が挙げられる。(3)のアミド樹脂に用いられるジカルボン酸としては、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジ酸、ドデカンジ酸、イソフタル酸、重合脂肪酸等が挙げられ、ジアミンとしては、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、メタキシレンジアミン等が挙げられる。

【0023】本発明に用いられる融点もしくは軟化点が165℃以下のポリアミド樹脂は、上記(1)～(3)のアミド樹脂のアミド単位形成モノマーとして例示したものを2種類以上併用することにより、容易に得ることができる。これらの中で好ましいものはPA6/12共重合体、PA66/12共重合体、PA6/66/610共重合体、PA6/66/12共重合体、PA6/6

化学反応が進行して、より強固に接着す。前記ポリアミド樹脂の酸価もしくは $g\text{ KOH}/g$ 以上であるのが好ましく、 g 以上であるのがより好ましい。

【0025】さらに、本発明におけるポ溶融粘度に関しては、接着体との密着性という観点から、低粘度のほうが好ましい。使用すると、表層剥離等の不具合が発生しう観点から、ポリアセタール系樹脂との性を考慮して、その都度適宜決定すれば、

【0026】一方、本発明において用いテルエステルアミド樹脂は、ポリアミドシアルキレングリコール単位とから主にセグメント化共重合体である。好ましくはアミド単位15～90重量部と(b)ポレングリコール単位85～10重量部とで成されるセグメント化共重合体である。

【0027】前記ポリエーテルエステルを成する(a)ポリアミド単位とは、(1)重合体、(2)アミノカルボン酸重合(3)ジカルボン酸とジアミンとの重合位をいう。(1)のポリアミド単位のラは、カプロラクタム、エナントラクタム、ウンデカノラクタム等が挙げられる。アミド単位のアミノカルボン酸としては、ブロン酸、 ω -アミノエナント酸、 ω -酸、 ω -アミノベンゴン酸、 ω -アミノ1-アミノウンデカン酸、12-アミノ挙げられる。(3)のポリアミド単位のては、アジピン酸、アゼライン酸、セ、デカンジ酸、ドデカンジ酸、イソフタル等が挙げられ、又ジアミンとしては、ヘアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクミン、デカメチレンジアミン、メタキシが挙げられる。前記ポリアミド単位の分15、000であるのが好ましく、80であるのがより好ましい。尚、上記アミマーとして例示したものは、2種類以上、前記ポリエーテルエステルアミド樹(a)ポリアミド単位としては、キとし

(8)

特開2003-

13

【0028】前記ポリエーテルエステルアミド樹脂を構成する(b)ポリオキシアルキレングリコール単位とは、炭素数2～4のオキシアルキレン単位からなり、200～8,000の分子量を有する単位をいう。具体的には、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシブチレングリコール等が挙げられるが、これらのうち、好ましいものはポリオキシエチレングリコールである。

【0029】本発明に用いられるポリエーテルエステルアミド樹脂として、ポリアミド構成成分がダイマー酸ポリアミド、ポリアルキレングリコール構成成分がポリエチレングリコールであるポリエーテルエステルアミド樹脂が、最適である理由としては、以下のような材料設計による。すなわち、ポリアミド構成成分がダイマー酸ポリアミド樹脂であると、ダイマー酸ポリアミド樹脂が非晶性であり、融点が低く、接着性に富む。一方、ポリアルキレングリコール構成成分がポリエチレングリコールであると、ポリアセタール系樹脂に混練する際の親和性が高くなる。従って、前記構成のポリエーテルエステルアミド樹脂を用いると、ポリアセタール系樹脂に溶融混練した場合、前記ポリエーテルエステルアミド樹脂は比較的小さい分散径の微粒子として分散するので、樹脂間の界面強度を上げることができ、又高い接着性を賦与することができる。

【0030】前記熱可塑性ポリエーテルエステルアミド樹脂とその製造法は既に知られており、例えば、ポリエーテルとジカルボン酸からなる縮合ポリエステルプレポリマーの存在下に陰イオン触媒を用いてラクタムを開環重合させる方法（米国特許第3993709号公報）；ラクタム又はω-アミノカルボン酸、ジカルボン酸及びポリオールを加熱重合させる方法（西独国特許公開第2712987号及び同第2936976号公報）；分子鎖末端にカルボキシル基を有するジカルボン酸アミドとポリオールとをチタン酸塩系触媒を用いて縮合させる方法（米国特許第4230838号公報）；等がある。

【0031】本発明には、ポリエーテルエステルアミド樹脂として、市販の一般的な材料を使用することができるが、ポリエーテルエステルアミド樹脂が酸価もしくはアミン価を持つ場合は、他の熱可塑性樹脂が反応性官能基を有する場合に、該反応性官能基と間の化学反応が着

14

【0032】本発明においては、ポリアセタール系樹脂100重量部のポリエーテルエステルアミド樹脂又は融点が165℃以下のポリアミド樹脂を、0.1部、好ましくは0.1～10重量部、さらに1～7重量部添加する。添加量が0.1部になると、接着性改善効果が十分ではなく、20重量部を超えると、ウェルド物性（ポリエーテル樹脂等の2次凝集による外観不良や）などの不具合が生じるだけでなく、接着性も劣る。なお、成形性や機械的特性に欠点をなく、最も接着性が向上する添加量として、10重量部程度であることが多い。

【0033】本発明において、前記ポリエーテル樹脂成形体における熱可塑性樹脂成形体と界面処理を施されていることを特徴とする、処理を実施することによって、ポリアセタールの接着性が向上する理由としては、接着性（*ak boundary layer*）のポリアセタール系樹脂の分解と処理媒（雰囲気ガス）の活性種（イオン、ラジカル、プラズマ等）に基づく極性官能基の露出などが挙げられるが、本発明においては、質の表層偏析という理由が挙げられる。処理を実施することによって、最表層部（界面）のポリアセタール樹脂が分解し、その一部に埋没していた接着性物質であるポリエーテルエステルアミド樹脂が成形体表面に偏在することにより、接着に寄与するポリエーテルエステルアミド樹脂の割合は増加すると考えられる。つまり、ポリアセタールとポリアミド樹脂或いはポリエーテル樹脂分子鎖との化学的安定性の違いを利用し、高いポリアミド樹脂或いはポリエーテル樹脂を選択的に表層部分に偏在させる点で、従来の方法とは大きく異なる。

【0034】ポリアセタール系樹脂成形体の表面処理は、表面性状の接着性を向上させ得る処理であればいずれでもよい。例えば、ウェットプロセスであっても、ドラ

明する。

【0035】なお、本発明において、前記ポリアセタール系樹脂成形体には、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤などの安定化剤、安定剤（アミン化合物、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の酸化物や水酸化物、有機又は無機塩類など）、耐候（光）性安定剤、可塑剤、帯電防止剤、滑剤、難燃剤、着色剤などの添加剤を添加してもよい。

【0036】本発明において、前記ポリアセタール系樹脂成形体と接着している熱可塑性樹脂成形体を構成している熱可塑性樹脂（但し、ポリアセタール系樹脂は除く）については、特に制限はなく、例えば、オレフィン系モノマーとするオレフィン系樹脂、ABSやSEBS等に代表される芳香族ビニル化合物系モノマーとするスチレン系樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドエラストマー、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリエステルエラストマー、あるいはポリウレタンエラストマー等が挙げられる。前記熱可塑性樹脂成形体は、2種以上の熱可塑性樹脂を含んでいてもよく、又、異なる熱可塑性樹脂を含む層を積層した構造を含んでいてもよい。

【0037】本発明において、熱可塑性樹脂は他の共重合成分を含む共重合体であってもよく、又、変性処理（例えば、酸化、還元、付加、置換、縮合等）されたものであってもよい。前記熱可塑性樹脂成形体は、反応性官能基を主鎖及び／又は側鎖に含む熱可塑性樹脂を含んでいるのが好ましく、前記熱可塑性樹脂成形体が積層構造を有する場合は、接着面となる最外層に前記反応性官能基を有する熱可塑性樹脂を含んでいるのが好ましい。反応性官能基を有する熱可塑性樹脂を前記成形体に含有させると、上記した様に、表面処理によって前記ポリアセタール系樹脂成形体の表面に偏析したポリアミド樹脂又はポリエーテルエステルアミド樹脂が有するアミド縮合と、反応性官能基との相互作用により強固に接着する。特に、前記ポリアミド樹脂又はポリエーテルエステルアミド樹脂が酸価もしくはアミン価を持つ場合には、化学反応によって、さらに強固に接着する。

【0038】反応性官能基は、反応性官能基を有する共重合成分を含ませることによって、又は、熱可塑性樹脂を溶剤に溶解することによって、熱可塑性樹脂中に導入す

を少なくとも含有しているのが好ましく、一つポリアミド樹脂又はポリエーテルエステルを含有する場合は、熱可塑性樹脂成形体（樹脂）として酸無水物基、エポキシ基又はカルボキシ基を含有する熱可塑性樹脂（例えば、酸無水物基変性ポリオレフィン樹脂、エポキシ基変性ポリオレフィン樹脂、カルボキシ基変性ポリオレフィン樹脂）を含有しているのが好ましい。

【0040】前記熱可塑性樹脂成形体に、酸化防止剤、紫外線吸収剤などの安定剤（アミン化合物、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の酸化物、有機又は無機塩類、（光）性安定剤、可塑剤、帯電防止剤、着色剤などの添加剤を添加してもよい。

【0041】前記熱可塑性樹脂のうち、
系樹脂は、結晶性樹脂であることに加え
までであると、高い接着力を発現する傾向
で、従来方法ではポリアセタール系樹
着が非常に困難であった。従って、本発
塑性樹脂がポリオレフィン系樹脂である
その効果は顕著である。以下、熱可塑性
リオレフィン系樹脂を用いた実施の形態
説明する。

【0042】本発明の一実施形態は、反するポリオレフィン系樹脂、又はこれとポリオレフィン系樹脂の双方を含有し、且つ、前記変性ポリオレフィン系樹脂成形体との接着面に変性ポリオレフィン系樹脂部分を少なくとも有するポリオレフィン系樹脂成形体と、前記ポリアセタール系樹脂成形体との接着面を有する変性ポリオレフィン系樹脂成形体である。又、本発明の他の実施形態は、変性ポリオレフィン系樹脂を含有する第一の層と、変性ポリオレフィン系樹脂を含有する第二の層と、前記ポリアセタール系樹脂成形体との接着面を有する熱可塑性樹脂層とを有する積層した積層構造を有する熱可塑性樹脂成形体である。これらの実施形態は、変性ポリオレフィン系樹脂を含有する変性ポリオレフィン系樹脂成形体と、変性ポリオレフィン系樹脂を含有する変性ポリオレフィン系樹脂成形体とを積層することにより接着剤として機能させる。変性ポリオレフィン系樹脂成形体と未変性ポリオレフィン系樹脂成形体との間に配置した層に含有させることにより、変性ポリオレフィン系樹脂成形体と未変性ポリオレフィン系樹脂成形体との接着性を向上させる。

(10)

特開2003-

17

18

テン、4-メチルペンテン-1、ヘキセン、オクテン、ノネン、デセン、ドデセンなどの α -オレフィンの単量又は共重合体（例えば、ランダム、ブロック又はグラフト共重合体）；前記 α -オレフィンと共重合性単量体との共重合体（例えば、ランダム、ブロック又はグラフト共重合体）；等の未変性樹脂が含まれる。前記共重合性単量体としては、例えば、共役ジエン成分（ブタジエン、イソプレン、ビペリレンなど）、非共役ジエン成分（1, 4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、2, 5-ノルボナジエンなど）、ポリ（メタ）アクリル酸エステル（メタクリル酸メチル、アクリル酸エチルなど）、ビニルエステル（酢酸ビニルなど）などの炭化水素系単量体が挙げられる。

【0044】前記未変性ポリオレフィン系樹脂としては、より具体的には、ポリエチレン系重合体（例えば、低密度、中密度又は高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン- α -オレフィン共重合体、エチレン-（メタ）アクリル酸アルキルエステル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体など）、ポリプロピレン系重合体（例えば、アイソタクチックポリプロピレンなどのポリプロピレンホモポリマー、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体、プロピレン- α -オレフィンブロック共重合体など）、ポリ（4-メチルペンテン-1）などが例示できる。これらの未変性ポリオレフィン系樹脂は単独又は二種以上組合せて使用できる。なお、未変性ポリオレフィン系樹脂の重合度、側鎖や分岐の有無、分岐度、共重合組成割合などは、成形性を損わない限り特に制限されない。好ましい未変性ポリオレフィン系樹脂には、エチレン及び／又はプロピレンを主たる構成単位とするポリエチレン系重合体、ポリプロピレン系重合体が含まれる。

【0045】上記実施形態において用いられる変性ポリオレフィン系樹脂としては、例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基、酸無水物基、スルホン酸基、エポキシ基、1級又は2級アミノ基などの反応性官能基を有する変性ポリオレフィン系樹脂が含まれる。ここで、「変性ポリオレフィン系樹脂」には、オレフィン成分以外の反応性官能基を有する共重合成分を含むポリオレフィン系

る。前記変性ポリオレフィン系樹脂の基ポリオレフィン系樹脂としては、 α -オ又は共重合体（ランダム、ブロック、又は共重合体）、前記 α -オレフィンと共重合性重合体（ランダム、ブロック、又はグラフト）が例示でき、前記共重合性単量体とし成分、非共役ジエン成分、（メタ）アル、ビニルエステル（酢酸ビニルなど）、アクリロニトリル、芳香族ビニル単量体-メチルスチレン、ビニルトルエン、pチレンなど）、ビニルエーテル（ビニルなど）などが例示できる。

【0046】前記反応性官能基を有するは、例えば、ヒドロキシル基を有する単：アリルアルコール、2-ヒドロキシエチリレート、2-ヒドロキシプロピル（メトなど）、カルボキシル基又は酸無水物体（例えば、（メタ）アクリル酸、プロトン酸などの脂肪族不飽和モノカルボなどの芳香族不飽和モノカルボン酸、無マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シの脂肪族不飽和ジカルボン酸、マレイン（マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノ酸モノブチルなどのマレイン酸モノらに対応するフマル酸モノエステル）なルボン酸モノエステルなど）、スルホン置体（例えば、スチレンスルホン酸などを有する単置体（例えば、グリシジル（ート、アリルグリシジリエーテルなど）、する単置体（例えば、ビニルアミン、アミノスチレンなど）などが例示できる。

【0047】前記変性ポリオレフィン系カルボキシル基、酸無水物基又はエポキシ置体で変性された変性ポリエチレン系樹脂が好ましい。より具体的に中密度又は高密度ポリエチレン、直鎖状エチレン-（メタ）アクリル酸エチレン系樹脂；ポリプロピレンホモポリマー- α -オレフィンランダム共重合体、ブ

(11)

特開2003-

19

20

ましく、5,000～50,000程度が好ましい。

【0049】本実施の形態において、前記変性ポリオレフィン系樹脂としては、上記した様に、一般的な変性ポリオレフィン系樹脂を使用することができるが、その効果が最も顕著に現れるのは、比較的密度が高く、熔融粘度の高い変性ポリオレフィン系樹脂においてである。このような変性ポリオレフィン系樹脂は、一般的に結晶化度が高く、流動性も劣るため、熱板溶着法等により、前記ポリアミド樹脂等を含まないポリアセタール系樹脂の成形体と接合しようとしても全く接合しないが、本実施の形態では高い接着力で接合した複合成形体が得られる。特に、前記変性ポリオレフィン系樹脂として、JIS K7112法に基づいて測定された室温における密度が0.90以上、さらには0.93以上であり、JIS 7210法に基づき、シリンダー温度190℃、負荷荷重2160gという条件にて測定したメルトフローレート(MFR)が2.0以下、さらには1.0以下の樹脂を用いた場合にも、高い接着力を賦与することができる。具体的には、ポリオレフィンメーカー各社から市販されているブロー成形用の接合性ポリオレフィン系樹脂〔例えば、三菱化学(株)製接合性ポリオレフィン(商品名:モディック)、三井化学(株)製接合性ポリオレフィン(商品名:アドマー)、もしくは日本ポリオレフィン(株)製接合性ポリオレフィン(商品名:アドテックス)等のブロー成形用ブレンド〕を例示することができる。

【0050】本発明の複合成形体は、ポリアセタール系樹脂成形体と熱可塑性樹脂成形体とが接合した構造を含む限り、その大きさ、形状等については特に制限はない。又、本発明の複合成形体は、ポリアセタール系樹脂成形体と熱可塑性樹脂成形体とが接合した構造を複数含んでいてもよい。

【0051】本発明の複合成形体は、種々の用途、例えば、容器、印刷や塗装が施される成形体(例えば、多層パイプやチューブなど)などに利用できる。例えば、ポリアセタール系樹脂からなる部材を、ポリオレフィン系樹脂からなる部材(少なくとも接合面には反応性官能基を有するポリオレフィン系樹脂が露出しているのが好ましい)に取り付けた複合成形体の態様がある。特に、ブロー成形にて製造された多層のポリオレフィン系樹脂製

しくは軟化点が165℃以下のポリアミド系樹脂成形体とを含有する前記ポリアセタール系樹脂成形体の表面の少なくとも一部に表面処理工程と、前記ポリアセタール系樹脂成形された少なくとも一部の表面が80℃以上ポリオレフィン系樹脂の融点未満の温度になるまで工程と、前記加熱工程によって加熱されたポリアセタール系樹脂成形体の表面処理された少なくとも一部と前記ポリアセタール系樹脂の融点以下に加熱された前記熱可塑性樹脂成形体の少なくとも一部とを圧着する圧着工程とを含む。

【0053】本発明の製造方法では、ポリアセタール系樹脂成形体に、上記特性を有するポリアセタール系樹脂成形体とを含有させ、他の熱可塑性樹脂に対する接合性を前記ポリアセタール系樹脂成形体に表面処理によって、接合性向上に寄与する前記ポリアセタール系樹脂成形体をポリアセタール系樹脂成形体の表面に偏析させて、ポリアセタール系樹脂成形体の熱可塑性樹脂成形体に対する接合性を向上させる。さらに、表面に偏析したポリアセタール系樹脂成形体は、加熱処理もしくは溶融状態になり、ポリアセタール系樹脂成形体の接合性がより高まるものと推定される。本発明の方法では、接合する成形体の各接合面が前記加熱処理によってそれぞれ加熱すればよく、全体を加熱する必要がないので、及び、接合時に金型などを用いる必要がないので、比較的大きい形状の成形体にポリアセタール系樹脂成形体を取り付けるのに、及び、比較的大きいポリアセタール系樹脂成形体を熱可塑性樹脂の成形体に特に有効である。また、成形体同士に、射出成形圧などの高圧が成形体に加わることで、形状的に変形し易い成形体、例えば、成形体(タンクなどの中空容器)をポリアセタール系樹脂成形体と接合するのに特に有効である。また、ブロー成形にて製造された多層のポリアセタール系樹脂製ガソリタンクに、燃料ポンプ部品をポリアセタール系樹脂製部品が取り付け体を製造するのに好適である。

【0054】これらの表面処理によって、

(12)

特開2003-

21

22

耐薬品性等が低下してしまうという問題点がある。ところが、本発明のように、表面処理にて接着性を改善する場合には、通常のポリアセタール系樹脂を使用することが出来る為、上記のような問題が発生することなく、材料コストも低い上に、変性したポリアセタール系樹脂を使用した場合と遜色ない接着性が得られるという点で有用である。

【0055】表面処理を行うことによって、最外表層に存在するポリアミド樹脂又はポリエーテルエステルアミド樹脂の割合が変化するが、本発明においては、前記ポリアセタール系樹脂成形体の表層のポリアミド樹脂又はポリエーテルエステルアミド樹脂の存在割合が、未処理面と比較して、被処理面では2倍以上になっていることが好ましい。表層部のポリアミド樹脂又はポリエーテルエステルアミド樹脂の存在割合は、表層部のSEM観察を実施することによって確認できる。すなわち、未処理品表面と被処理品表面のSEM観察を行って、画像処理により単位面積当たりのポリアミド樹脂或いはポリエーテルエステルアミド樹脂の占有面積を求め、その占有面積の比を求めることによって、その存在割合の変化を同定することができる。もちろん、ポリアミド樹脂又はポリエーテルエステルアミド樹脂の占有面積比を比較する場合には、同一条件にて作製された成形品の同じ箇所に比較しなければならないことは言うまでもない。

【0056】表面処理の方法については、特に制限されず、ポリアセタール系樹脂成形体の表面性状が上記の様に变化する処理であれば、いずれの処理を用いてもよい。例えば、ウェットプロセスとして、酸処理、アルカリ処理；及びドライプロセスとして、低温プラズマ処理、コロナ放電処理、紫外線照射処理及び電子線照射処理が挙げられる。本発明においては、接着性改善効果を重視した場合、ウェットプロセスとしては酸処理、ドライプロセスとしては低温プラズマ処理が好ましいが、酸処理の場合には廃液処理を行う必要があり、環境負荷という観点からは、酸処理よりも低温プラズマ処理の方が好ましい。

【0057】酸処理には、塩酸、硫酸、リン酸、クロム酸及びそれらの混合物等を、使用用途に応じて適宜使い分けることができる。表面処理時間が短過ぎると接着性が向上せず、一方、長過ぎるとポリアセタール系樹脂の

る低温プラズマ処理装置も用いることが、低温プラズマ処理を行う場合の好ましいは、0.001～5 Torr程度である。低温プラズマ処理を実施する際の弊は、空気のみならず、酸素、窒素、希ガス、ハロゲンガス等を適宜使い分けると、低温プラズマ処理装置の簡易性や経済性、空気や酸素ガスを使用することが望ましい。マによる処理時間が短いと接着性改良効果は、一方長過ぎても接着性改善効果が若く、この様な観点から、低温プラズマ処理時間～20分間が好ましく、5～15分間が、【0058】なお、前記ポリアセタール系樹脂成形体の表面の一部が接着面となる場合は、接着面はマスキングテープを貼付するなどして、その防止することができる。

【0059】次に、表面処理された前記ポリアセタール系樹脂成形体を加熱工程に供する。加熱ポリアセタール系樹脂成形体の表面処理温度10℃以上ポリアセタール系樹脂の融点未満になるまで加熱する。ポリアセタール系樹脂の融点未満の温度まで加熱すると、ポリアセタールの表面処理面が可塑化してしまい、可塑化による接着性向上効果が喪失し、接着傾向がある。この現象の詳細については、表面処理により生成した極性官能基が、ポリアセタール系樹脂が可塑化することにより内部に移動するためであると推定されている。加熱すると、熱可塑性樹脂との接着性を十分に確保できる。より好ましくは、前記表面処理面温度10℃～160℃になるまで、加熱するの

【0060】加熱工程の後、前記ポリアセタール系樹脂成形体の表面処理面と、前記熱可塑性樹脂成形体とを圧着する。前記熱可塑性樹脂成形体（面）が前記ポリアセタール系樹脂の融点未満もしくは200℃以上になるまで加熱し、熱可塑性樹脂成形体の接着面の温度が、ポリアセタール系樹脂の融点未満の温度であると、ポリアセタール系樹脂成形体を圧着した際に、熱可塑性樹脂成形体により、ポリアセタール系樹脂成形体の

(13)

特開2003-

23

24

りは、特に限定されない。又、ポリアセタール系樹脂成形体及び熱可塑性樹脂成形体を圧着して複合成形体を製造後、さらに接着強度を向上させる為、アニール処理を実施してもよい。

【0062】上記実施の形態の複合成形体は、本発明の製造方法により容易に作製することができる。前者の実施形態の複合成形体は、本発明の製造方法において、前記熱可塑性樹脂成形体として、反応性官能基を有する変性ポリオレフィン系樹脂又はこれと未変性ポリオレフィン系樹脂の双方を含有するポリオレフィン系樹脂層を有する成形体を用い、前記圧着工程において、前記ポリオレフィン系樹脂層の表面と、前記ポリアセタール系樹脂成形体の表面処理を施された面とを圧着することにより製造することができる。前記変性ポリオレフィン系樹脂が含有する反応性官能基と、前記表面処理によってポリアセタール系樹脂成形体の表面に生じた極性官能基との作用により、前記熱可塑性樹脂成形体と前記ポリアセタール系樹脂成形体とが強固に接着する。

【0063】後者の実施形態の複合成形体は、本発明の製造方法において、前記熱可塑性樹脂成形体として、反応性官能基を有する変性ポリオレフィン系樹脂を含有する最外層を有する成形体を用い、前記圧着工程において、前記反応性官能基を有する変性ポリオレフィン系樹脂を含有する最外層の表面と、前記ポリアセタール系樹脂成形体の表面処理を施された面とを圧着し、さらに、前記圧着工程の後に前記最外層に隣接させて未変性ポリオレフィン系樹脂層を形成することによって製造することができる。又は、前記熱可塑性樹脂成形体として、反応性官能基を有する変性ポリオレフィン系樹脂を含有する最外層と該最外層に隣接する未変性ポリオレフィン系樹脂を含有する層を有する成形体を用い、前記圧着工程において、前記反応性官能基を有する変性ポリオレフィン系樹脂を含有する最外層の表面と、前記ポリアセタール系樹脂成形体の表面処理を施された面とを圧着することによって製造することができる。前記変性ポリオレフィン系樹脂が含有する反応性官能基と、前記表面処理によって前記ポリアセタール系樹脂成形体の表面に生じた極性官能基との作用により、前記熱可塑性樹脂成形体とポリアセタール系樹脂成形体とが強固に接着する。前記

リアミド樹脂「トーマイド535」（点：138℃、アミン価：48.6）を、ル樹脂100重量部に対して表1に示す2軸押出機を使用して、樹脂温度200℃することにより、ポリアセタール樹脂組記ポリアセタール樹脂組成物を用いて、6法に規定されたアイゾット衝撃試験片（cm、幅：1.3cm、厚み：0.32）形により作製した。

【0065】一方、同様にして、三酸化性ポリオレフィン樹脂「MODIC-1」（C-1）（酸無水物変性LLDP、 $3\text{g}/\text{cm}^3$ 、MFR0.6g/10min）ット衝撃試験片を射出成形により作製し、セタール樹脂製アイゾット衝撃試験片を、バイス社製親水処理装置（プラズマイオPIB-10）を用い、処理強度の設定を、3分間（1分間減圧後、2分間処理）で尚、本機器は低温プラズマ処理装置では空気である。

【0066】上記表面処理を行った前記樹脂製アイゾット試験片を、少なくとも40℃の熱風オーブンに入れて加熱する着性ポリエチレン樹脂製アイゾット試験、207℃に加熱され、厚み0.2mmの商標）シートを敷いたホットプレート上させて熔融した後、前記アイゾット衝撃分（長さ20mm）が積層構造となるよ側と熔融面側を素早く重ね合わせて接着50gの錘をのせたまま、約5分間放置23℃、50%RHという環境下にて、時間以上放置した後、前記複合アイゾット用いて、せん断剥離強度試験を実施した。としては、（株）オリエンテック社製引し、前記複合アイゾット衝撃試験片の両間の距離が70mmとなるようにクランプ/minという試験速度にて引っ張り、ット衝撃試験片の接着面が剥離した時のた。評価結果を表1に示す。

【0067】〔実施例2及び実施例3〕

(14)

特開2003-

25

26

を表1に示す。

〔実施例5及び実施例6〕表1に示すように、ダイマー酸ポリアミド樹脂の添加量を変更した以外は、実施例4と同様にして、接着試験片を作製し、せん断剥離荷重及びせん断剥離時の伸びを測定した。評価結果を表1に示す。

〔0068〕〔実施例7〕表2に示すように、接着性ポリオレフィン樹脂の種類を、三菱化学（株）製接着性ポリオレフィン樹脂「MODIC-AP F534」

（C-2）（酸無水物変性LLDPE、密度0.90g/cm³、MFR3.5g/10min）に変更し、接着性ポリオレフィン樹脂製アイゾット試験片の表面可塑化時間を30秒に変更し、及び接着後の保持荷重を900gに変更した以外は、実施例1と同様にして、接着試験片を作製し、せん断剥離荷重及びせん断剥離時の試験片の伸びを測定した。評価結果を表2に示す。

〔実施例8及び実施例9〕表2に示すように、ダイマー酸ポリアミド樹脂の添加量を変更した以外は、実施例7と同様にして、接着試験片を作製し、せん断剥離荷重及びせん断剥離時の伸びを測定した。評価結果を表2に示す。

〔実施例10〕表2に示すように、ダイマー酸ポリアミド樹脂の種類を富士化成工業（株）製ダイマー酸ポリアミド樹脂「トーマイド1340」（B-3）（軟化点141℃、アミン価7.4）に変更した以外は、実施例7と同様にして、接着試験片を作製し、せん断剥離荷重及びせん断剥離時の伸びを測定した。評価結果を表2に示す。

〔実施例11及び実施例12〕表2に示すように、ダイマー酸ポリアミド樹脂の添加量を変更した以外は、実施例10と同様にして、接着試験片を作製し、せん断剥離荷重及びせん断剥離時の伸びを測定した。評価結果を表2に示す。

〔0069〕〔比較例1〕ポリアセタール樹脂にダイマー酸ポリアミド樹脂を添加しなかったこと及び表面処理を行わなかった以外は、実施例1と同様にして、接着試験片を作製し、その接着性を評価しようとしたところ、全く接着しなかった。評価結果を表3に示す。

〔比較例2〕ポリアセタール樹脂にダイマー酸ポリアミド樹脂を添加しなかったこと以外は、実施例1と同様に

全く接着しなかった。評価結果を表3に示す。

〔比較例5〕ポリアセタール樹脂にダイド樹脂を添加しなかったこと以外は、実施例1と同様にして、接着試験片を作製し、せん断剥離時の破断伸びを測定した。評価結果を表3に示す。

〔比較例6〕ポリアセタール樹脂アイゾットに表面処理を行わなかった以外は、実施例1と同様にして、接着試験片を作製し、せん断剥離時の破断伸びを測定した。評価結果を表3に示す。

〔0071〕〔実施例13〕接着部の長さ12mmに変更した以外は、実施例1と同様にして、接着試験片を作製し、せん断剥離強度試験、せん断剥離時の負荷荷重と伸びを求めた。評価結果を表3に示す。

〔比較例7〕ダイマー酸ポリアミド樹脂を添加しなかった以外は、実施例13と同様にして、接着試験片を作製し、せん断剥離強度試験を行って、負荷荷重と伸びを求めた。評価結果を表3に示す。

〔0072〕〔実施例14〕ポリアミド樹脂「グリロンCF6S」（融点135℃）に変更した以外は、実施例13と同様にして、接着試験片を作製し、せん断剥離強度試験を行って、負荷荷重と伸びを求めた。評価結果を表3に示す。

〔実施例15〕表4に示すように、ポリアミド樹脂の添加量を変更した以外は、実施例14と同様にして、接着試験片を作製し、せん断剥離荷重及びせん断剥離時の伸びを測定した。評価結果を表4に示す。

〔実施例16〕ポリアミド樹脂の種類を、ポリアミド6/66/610共重合体「000」（融点140℃）（B-5）に変更した以外は、実施例13と同様にして、接着試験片を作製し、せん断剥離強度試験を行って、せん断剥離時の負荷荷重と伸びを求めた。評価結果を表4に示す。

〔比較例8〕ポリアミド樹脂の種類を、リングプラスチック（株）製ポリアミド樹脂「ノバミッド2430J」（融点140℃）（B-6）に変更した以外は、実施例13と同様にして、接着試験片を作製し、せん断剥離強度試験を行って、せん断剥離時の負荷荷重と伸びを求めた。評価結果を表4に示す。

(15)

特開2003-

27

28

法に規定されたアイゾット衝撃試験片（長さ：6.4 cm、幅：1.3 cm、厚み：0.32 cm）を射出成形により作製した。一方、同様にして、三菱化学（株）製接着性ポリオレフィン樹脂「MODIC-AP M591」（C-1）（酸無水物変性LLDPE、密度0.93 g/cm³、MFR0.6 g/10min）のアイゾット衝撃試験片を射出成形により作製した。

【0074】前記ポリアセタール樹脂製アイゾット衝撃試験片を、（株）真空デバイス社製親水処理装置（プラスマイオンボンバーダ）PIB-10を用い、処理強度

10

の設定をハードにして、3分間（1分間減圧後、2分間処理）で5回処理した。尚、本機器は低温プラズマ処理装置であり、雰囲気ガスは空気である。

【0075】上記表面処理を行った前記ポリアセタール樹脂製アイゾット試験片を、少なくとも5分間以上、140℃の熱風オーブンに入れて加熱すると共に、前記接着性ポリエチレン樹脂製アイゾット試験片を、実測値で207℃に加熱され、厚み0.2 mmのテフロンシートを敷いたホットプレート上に約1分間接触させて熔融した後、前記アイゾット衝撃試験片の先端部分（長さ12

20

mm）が積層構造となるように、被処理面側と熔融面側を素早く重ね合わせて接着し、さらに1350 gの錘をのせたまま、約5分間放置した。その後、23℃、50%RHという環境下にて、少なくとも24時間以上放置した後、前記複合アイゾット衝撃試験片を用いて、せん断試験強度試験を実施した。前記試験方法としては、

（株）オリエンテック社製引張試験機を使用し、前記複合アイゾット衝撃試験片の両端を同クランプ間の距離が70 mmとなるようにクランプし、10 mm/minという試験速度にて引っ張り、前記複合アイゾット衝撃試験片の接着面が剥離した時の荷重を測定した。評価結果を表5に示す。

【0076】【実施例18】表5に示すように、ポリエーテルエステルアミド樹脂の添加量を変更した以外は、実施例17と同様にして、接着試験片を作製し、せん断試験荷重及びせん断剥離時の伸びを測定した。評価結果を表5に示す。

【実施例19】表5に示すように、ポリエーテルエステルアミド樹脂の種類を、富士化成工業（株）製親水性TPAE「10HP-A1」（B-8）（アミン価：40

アミド樹脂を熔融混練しなかった以外は、同様にして、接着試験片を作製し、せん断試験時の伸びを測定した。評価結果を、

【0077】【実施例21】三菱エンジスチックス（株）製ポリアセタール樹脂F10-01」（A-2）に富士化成工業「エーテルエステルアミド樹脂 親水性THP」（B-7）（酸価：2.1）を、樹脂100重量部に対して表6に示す割合で添加し、射出成形機を使用して、樹脂温度200℃ことにより、ポリアセタール樹脂組成物、ポリアセタール樹脂組成物を用いて、AS法に規定されたアイゾット衝撃試験片（長さ：6.4 cm、幅：1.3 cm、厚み：0.32 cm）を射出成形により作製した。一方、同様にして、三菱接着性ポリオレフィン樹脂「MODIC-91」（C-1）（酸無水物変性LLDPE、密度0.93 g/cm³、MFR0.6 g/10min）のアイゾット衝撃試験片（長さ：6.4 cm、幅：2.0 mm、厚み：0.32 cm）を射出成形により作製した。

【0078】前記ポリアセタール樹脂製試験片を、5 Nの塩酸溶液中に60秒間浸漬し、交換水にて洗浄した。さらに超音波洗浄機にて洗浄し、80℃の熱風乾燥機にて1時間乾燥し、23℃、50%RHという環境下にて放置した。上記表面処理を行った前記ポリアセタール樹脂製アイゾット試験片を、少なくとも50℃の熱風オーブンに入れて加熱すると、前記アイゾット衝撃試験片の先端部分（長さ12 mm）が積層構造となるように、被処理面側と熔融面側を素早く重ね合わせて接着し、さらに1350 gの錘をのせたまま、約5分間放置した。

【0079】その後、23℃、50%RHという環境下にて、少なくとも24時間以上放置した後、前記複合アイゾット衝撃試験片を用いて、せん断試験強度試験を実施した。前記試験方法としては、（株）

30

40

(15)

特開2003-

29

30

【比較例10】表6に示すように、ポリエーテルエステルアミド樹脂を添加しなかった以外は、実施例21と同様にして、接着試験片を作製し、せん断剥離荷重を測定した。評価結果を表6に示す。

【0081】【実施例25】表7に示すように、ポリアセタール樹脂の種類を三菱エンジニアリングプラスチックス（株）製ポリアセタール樹脂「ユビタールV10-01」（A-3）に変更した以外は、実施例22と同様にして接着試験片を作製し、せん断剥離荷重を測定した。評価結果を表7に示す。

【実施例26】表7に示すように、ポリアセタール樹脂の種類を三菱エンジニアリングプラスチックス（株）製*

*ポリアセタール樹脂「ユビタールV1-4」に変更した以外は、実施例22と同様にして試験片を作製し、せん断剥離荷重を測定した。評価結果を表7に示す。

【実施例27】表7に示すように、ポリの種類を三菱エンジニアリングプラスチックス（株）製ポリアセタール樹脂「ユビタールV1-5」に変更した以外は、実施例22と同様にして試験片を作製し、せん断剥離荷重を測定した。評価結果を表7に示す。

【0082】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
ポリアセタール	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
B-1（重量部）	3.0	5.0	7.0	-	-	-
B-2（重量部）	-	-	-	3.0	5.0	7.0
接着材	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
接着長（mm）	20	20	20	20	20	20
剥離強度（N）	514	475	473	462	473	480
破断伸び（％）	39	11	11	10	11	14

【0083】

※ ※【表2】

	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
ポリアセタール	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
B-1（重量部）	3.0	5.0	7.0	-	-	-
B-3（重量部）	-	-	-	3.0	5.0	7.0
接着材	C-2	C-2	C-2	C-2	C-2	C-2
接着長（mm）	20	20	20	20	20	20
剥離強度（N）	161	157	152	150	153	149
破断伸び（％）	121	112	100	85	89	89

【0084】

★ ★【表3】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
ポリアセタール	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
B-1（重量部）	-	-	3.0	-	-	3.0
接着材	C-1	C-1	C-1	C-2	C-2	C-2
表面処理	無し	有り	無し	無し	有り	無し
接着長（mm）	20	20	20	20	20	20
剥離強度（N）	接着せず	432	接着せず	90	131	100
破断伸び（％）	接着せず	6	接着せず	4	64	23

【0085】

☆☆【表4】

	実施例13	比較例7	実施例14	実施例15	実施例16	比較例8
ポリアセタール	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
B-1（重量部）	3.0	-	-	-	-	-
B-4（重量部）	-	-	5.0	10.0	-	-
B-5（重量部）	-	-	-	-	5.0	-
B-6（重量部）	-	-	-	-	-	5.0
接着材	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
接着長（mm）	12	12	12	12	12	12
剥離強度（N）	501	350	509	409	515	362
破断伸び（％）	13	4	31	5	42	3

(17)

特開2003-

31

32

	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	比較例10
ポリアセタール	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2
B-7 (重量部)	3.0	5.0	7.0	10.0	-
接着材	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
接着材形状	幅広	幅広	幅広	幅広	幅広
接着長 (mm)	10	10	10	10	10
剝離強度 (N)	811	836	830	718	513

【0088】

【表7】

	実施例25	実施例26	実施例27
ポリアセタール	A-3	A-4	A-5
B-7 (重量部)	5.0	5.0	5.0
接着材	C-1	C-1	C-1
接着材形状	幅広	幅広	幅広
接着長 (mm)	10	10	10
剝離強度 (N)	767	807	749

【0089】A-1 : 三菱エンジニアリングプラスチックス (株) 製ポリアセタール樹脂 「ユビタール F20-01」 (融点166℃)

A-2 : 三菱エンジニアリングプラスチックス (株) 製ポリアセタール樹脂 「ユビタール F10-01」 (融点164℃)

A-3 : 三菱エンジニアリングプラスチックス (株) 製ポリアセタール樹脂 「ユビタール A10-01」 (融点170℃)

A-4 : 三菱エンジニアリングプラスチックス (株) 製ポリアセタール樹脂 「ユビタール V10-11」 (融点157℃)

A-5 : 三菱エンジニアリングプラスチックス (株) 製ポリアセタール樹脂 「ユビタール V10-01」 (融点154℃)

B-1 : 富士化成工業 (株) 製ダイマー酸ポリアミド樹脂 「トーマイド535」

B-2 : ヘンケルジャパン (株) 製ダイマー酸ポリアミド樹脂 「マクロメルト6858」

B-3 : 富士化成工業 (株) 製ダイマー酸ポリアミド樹脂 「トーマイド1340」

* B-4 : ダイセル・ヒュルス (株) / 12 共重合体 「グリロンCF6S」

B-5 : 東レ (株) 製ポリアミド6, 10 共重合体 「アミランCM4000」

B-6 : 三菱エンジニアリングプラスチックス (株) 製ポリアミド6/66 共重合体 2430J」

B-7 : 富士化成工業 (株) 製ポリルアミド樹脂 親水性TPAE 「10

B-8 : 富士化成工業 (株) 製ポリルアミド樹脂 親水性TPAE 「10

B-9 : 富士化成工業 (株) 製ポリルアミド樹脂 親水性TPAE 「23

20 C-1 : 三菱化学 (株) 製接着性ポ 「MODIC-APM591」

C-2 : 三菱化学 (株) 製接着性ポ 「MODIC-APF534」

【0090】

【発明の効果】本発明によれば、ポリアと他の熱可塑性樹脂成形体とが高い密着(合成)成形体、及び該複合成形体を容易に製造方法を提供することができる。本発明に、セタール系樹脂の優れた特性(例えば、薬品性、耐熱性など)を損なうことなく、樹脂成形体と複合化した複合成形体及び容易に製造可能な製造方法を提供することに本発明によれば、成形加工性の高い成形体及び該成形体を容易に製造可能な製造ことができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

発明記号

F i

i

(18)

特開2003-

Fターム(参考) 4F071 AA14 AA4G AA54 AA78 CA01
CD02 CD07
4F10G AK01B AK03B AK03C AK41A
AK46A AK54A AL01A AL05A
AL05B AL06B BA02 BA03
BA10A BA10C BA32A BA32B
BA32C DA01 EJ01A EJ172
EJ422 EJ53A EJ54A EJ55A
EJ61 EJ61A EJ64A JA04A
JA06B JA13B JB20A JB20B
JJ03 JK01 YY00A YY00B
4F211 AA03 AA23 AA24 AA29 AA32
AA48 AD32 AD33 AG07 AH05
TA13 TH02 TH03 TH06 TH21
TH24 TN07 TQ01
4J002 CB001 CL002 CL082 CL092
GT00